

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 9月18日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-271710

[ ST.10/C ]:

[ JP2002-271710 ]

出 願 人

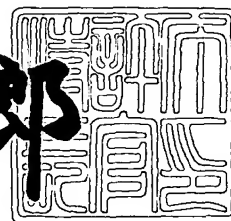
Applicant(s):

ソニー株式会社

2003年 6月20日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3048849

【書類名】 特許願

【整理番号】 0190067302

【提出日】 平成14年 9月18日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 10/40  
H01M 4/02

【発明者】

【住所又は居所】 福島県郡山市日和田町高倉字下杉下 1 番地の 1 ソニー  
福島株式会社内

【氏名】 谷崎 博章

【発明者】

【住所又は居所】 福島県郡山市日和田町高倉字下杉下 1 番地の 1 ソニー  
福島株式会社内

【氏名】 小丸 篤雄

【特許出願人】

【識別番号】 000002185

【氏名又は名称】 ソニー株式会社

【代理人】

【識別番号】 100098785

【弁理士】

【氏名又は名称】 藤島 洋一郎

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 019482

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9708092

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 負極材料およびそれを用いた電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 金属スズ（Sn）と、スズを含む金属間化合物とを同一粒子内に含むスズ含有物を含有することを特徴とする負極材料。

【請求項 2】 前記スズ含有物は、メカニカルアロイング法、ガスアトマイズ法、水アトマイズ法、メルトスピニング法、原料を混合して不活性雰囲気下または還元性雰囲気下で加熱処理する方法により作製されたものであることを特徴とする請求項 1 記載の負極材料。

【請求項 3】 更に、炭素質材料を含有することを特徴とする請求項 1 記載の負極材料。

【請求項 4】 前記炭素質材料は、黒鉛であることを特徴とする請求項 3 記載の負極材料。

【請求項 5】 正極および負極と共に電解質を備えた電池であって、前記負極は、金属スズ（Sn）と、スズを含む金属間化合物とを同一粒子内に含むスズ含有物を含有することを特徴とする電池。

【請求項 6】 前記スズ含有物は、メカニカルアロイング法、ガスアトマイズ法、水アトマイズ法、メルトスピニング法、原料を混合して不活性雰囲気下または還元性雰囲気下で加熱処理する方法により作製されたものであることを特徴とする請求項 5 記載の電池。

【請求項 7】 前記負極は、更に、炭素質材料を含有することを特徴とする請求項 5 記載の電池。

【請求項 8】 前記炭素質材料は、黒鉛であることを特徴とする請求項 7 記載の電池。

【請求項 9】 前記正極は、リチウム複合酸化物を含有することを特徴とする請求項 5 記載の電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、スズを含有する負極材料およびそれを用いた電池に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、携帯電話、カメラ一体型VTR (videotape recorder ; ビデオテープレコーダ) あるいはラップトップコンピュータ等のポータブル電子機器が広く普及し、それらの小型化、軽量化が強く求められている。それに伴い、それらのポータブル電源として、電池、特に二次電池のエネルギー密度を向上させるための研究開発が活発に進められている。中でも、リチウムイオン二次電池は、従来の水溶液系電解液二次電池である鉛電池あるいはニッケルカドミウム電池と比較して大きなエネルギー密度が得られるため非常に期待されている。

【0003】

従来、このリチウムイオン二次電池の負極材料としては、難黒鉛化性炭素や黒鉛等の炭素質材料が、比較的高容量を示し良好な充放電サイクル特性を発現することから広く用いられている。

【0004】

しかし、近年の高容量化に伴い、負極の更なる高容量化が望まれており、研究開発が進められている。例えば、炭素化原料と作製条件とを選ぶことにより炭素質材料を含む負極で高容量を達成している (特許文献1参照)。しかし、この負極は、放電電位が対リチウムで0.8V~1.0Vであるため、電池を構成した時の電池放電電圧が低くなり、それにより電池エネルギー密度については大きな向上が見込めなかった。さらに充放電曲線形状にヒステリシスが大きく、各充放電サイクルでのエネルギー効率が低いという欠点があった。

【0005】

一方、より高容量を実現可能な負極材料としては、例えば、ある種のリチウム金属が電気化学反応により可逆的に生成および分解することを応用した材料が広く研究されている。具体的には、古くからLi-Al系合金が知られている。また、Si合金が報告されている (特許文献2参照)。

【0006】

しかし、これら合金などの負極材料は、充放電に伴い膨張収縮することにより

、微粉化し、電池の充放電サイクル特性を劣化させるという問題があった。

【0007】

そこで、充放電サイクル特性を改善させるために、リチウムの吸蔵・離脱に伴う膨張収縮に関与しない元素で一部を置換した負極材料が検討されてきた。例えば、 $\text{LiSi}_a\text{O}_b$  ( $0 \leq a$ 、 $0 < b < 2$ ) (特許文献3参照)、 $\text{Li}_c\text{Si}_{1-d}\text{M}_d\text{O}_e$  (Mはアルカリ金属を除く金属もしくはケイ素を除く類金属を表し、 $0 \leq c$ 、 $0 < d < 1$ 、 $0 < e < 2$ である) (特許文献4参照)、 $\text{Li-Ag-T}$ e系合金(特許文献5参照)が発明されている。

【0008】

【特許文献1】

特開平8-315825号公報

【特許文献2】

米国特許第4950566号明細書

【特許文献3】

特開平6-325765号公報

【特許文献4】

特開平7-230800号公報

【特許文献5】

特開平7-288130号公報

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、これらの負極材料を用いても合金の膨張・収縮に起因する充放電サイクル特性の劣化が大きく、高容量という特徴を活かしきれていないのが実情である。

【0010】

なお、D.Larcher らは金属間化合物である $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ を高容量を実現可能な負極材料として提案しているが、この $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ にも依然として充放電サイクル特性について大きな劣化が見られるという問題があった。

【0011】

本発明はかかる問題点に鑑みてなされたもので、その目的は、高容量を得ることができかつ充放電サイクル特性に優れた負極材料、およびそれを用いた電池を提供することにある。

#### 【0012】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明による負極材料は、金属スズ（Sn）と、スズを含む金属間化合物とを同一粒子内に含むスズ含有物を含有するものである。

#### 【0013】

本発明による電池は、正極および負極と共に電解質を備えたものであって、負極が、金属スズと、スズを含む金属間化合物とを同一粒子内に含むスズ含有物を含有するものである。

#### 【0014】

本発明による負極材料では、金属スズと、スズを含む金属間化合物とを同一粒子内に含むスズ含有物により、容量および充放電サイクル特性が向上する。

#### 【0015】

本発明による電池では、本発明の負極材料を用いているので、高容量および優れた充放電サイクル特性が得られる。

#### 【0016】

##### 【発明の実施の形態】

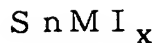
以下、本発明の実施の形態について、図面を参照して詳細に説明する。

#### 【0017】

本発明の一実施の形態に係る負極材料は、金属スズと、スズを含む金属間化合物とを同一粒子内に含むスズ含有物を含有している。スズ含有物により、容量を高くすることができると共に、充放電サイクル特性を向上させることができるからである。なお、スズを含む金属間化合物の化学式は、例えば、化1で表される。ここで、金属間化合物には2種以上の金属元素からなるものに加えて、1種以上の金属元素と1種以上の半金属元素とからなるものも含める。

#### 【0018】

##### 【化1】



この化学式において、MIは、スズと金属間化合物を形成可能な元素のうちの少なくとも1種を表す。xは、 $0.1 \leq x \leq 5$ の範囲内の値である。

## 【0019】

この金属間化合物には、銅 (Cu)，鉄 (Fe) またはコバルト (Co) が含まれていることが好ましい。充放電サイクル特性をより向上させることができると共に、大電流で充放電した際の充放電容量の低下を抑制できるからである。

## 【0020】

このような金属間化合物としては、具体的には、 $\text{Cu}_3\text{Sn}$ ， $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ ， $\text{FeSn}$ ， $\text{FeSn}_2$ ， $\text{CoSn}$ ， $\text{CoSn}_2$  または  $\text{Co}_3\text{Sn}_2$  が挙げられる。

## 【0021】

このスズ含有物は、また、金属スズと、スズを含む金属間化合物とに加えて、他の金属あるいは合金を含んでいてもよい。他の金属あるいは合金としては、例えばリチウムと合金を形成可能な金属元素あるいは半金属元素の単体および合金のうちの少なくとも1種が好ましい。なお、合金には2種以上の金属元素からなるものに加えて、1種以上の金属元素と1種以上の半金属元素とからなるものも含める。その組織には固溶体、共晶（共融混合物）、金属間化合物あるいはそれらのうち2種以上が共存するものがある。

## 【0022】

リチウムと合金を形成可能な金属元素あるいは半金属元素としては、例えば、マグネシウム (Mg)，ホウ素 (B)，アルミニウム (Al)，ガリウム (Ga)，インジウム (In)，ケイ素 (Si)，ゲルマニウム (Ge)，スズ，鉛 (Pb)，アンチモン (Sb)，ビスマス (Bi)，カドミウム (Cd)，銀 (Ag)，亜鉛 (Zn)，ハフニウム (Hf)，ジルコニウム (Zr) およびイットリウム (Y) が挙げられる。

## 【0023】

これらの合金としては、例えば、化学式  $\text{Ma}_s\text{Mb}_t\text{Li}_u$  で表されるものが挙げられる。これら化学式において、Maはリチウムと合金を形成可能な金属元



素および半金属元素のうちの少なくとも1種を表し、M b はリチウムおよびM a 以外の金属元素および半金属元素のうち少なくとも1種を表す。また、s、t、およびuの値はそれぞれ $s > 0$ 、 $t \geq 0$ 、 $u \geq 0$ である。

## 【0024】

具体的に例を挙げれば、LiAl合金、LiAlMII合金（MIIは、2A族元素、3B族元素、4B族元素および遷移金属元素からなる群のうちの少なくとも1種を表す。）、AlSbあるいはCuMgSbがある。

## 【0025】

このスズ含有物は、更に、リチウムと合金を形成不可能な金属元素あるいは半金属元素の単体または合金、および非金属元素を含んでもよい。

## 【0026】

このようなスズ含有物の作製方法は限定されないが、例えば、メカニカルアロイング法、ガスアトマイズ法、水アトマイズ法、メルトスピニング法、原料を混合して不活性雰囲気下あるいは還元性雰囲気下で加熱処理する方法が挙げられる。

## 【0027】

この負極材料は、また、スズ含有物に加えて、炭素質材料を含有していることが好ましい。炭素質材料により導電性を向上させることができると共に、炭素質材料はリチウムなどを吸蔵・離脱することが可能であり、導電剤としてのみではなく負極活物質としても機能するので、容量をより向上させることができ、更に、サイクル特性にも優れているからである。

## 【0028】

炭素質材料としては、例えば、難黒鉛化性炭素、人造黒鉛、天然黒鉛、熱分解炭素類、コークス類（ピッチコークス、ニードルコークス、石油コークス等）、グラファイト類、ガラス状炭素類、有機高分子化合物焼成体（フェノール樹脂またはフラン樹脂等を適当な温度で焼成し炭素化したもの）、炭素繊維、活性炭あるいはカーボンプラック類が挙げられる。なお、この負極材料は、また、充放電に寄与しない材料を含んでもよい。

## 【0029】

この負極材料は、例えば、次のような二次電池の負極に用いられる。

#### 【0030】

図1は、本実施の形態に係る負極材料を用いた二次電池の断面構造を表すものである。この二次電池はいわゆるコイン型といわれるものであり、外装缶11内に収容された円板状の正極12と外装カップ13内に収容された円板状の負極14とが、セパレータ15を介して積層されたものである。外装缶11および外装カップ13の周縁部は絶縁性のガスケット16を介してかしめることにより密閉されている。

#### 【0031】

外装缶11および外装カップ13は、例えば、ステンレスあるいはアルミニウム(A1)などの金属によりそれぞれ構成されている。

#### 【0032】

正極12は、例えば、正極集電体12aと、正極集電体12aに設けられた正極合剤層12bとを有している。正極集電体12aは、例えば、アルミニウム箔、ニッケル(Ni)箔あるいはステンレス箔などの金属箔により構成されている。正極合剤層12bは、例えば、リチウムを吸蔵および離脱することが可能な正極材料を含み、必要に応じてカーボンブラックあるいはグラファイトなどの導電剤と、ポリビニリデンフルオライドなどの結着剤と共に構成されている。リチウムを吸蔵および離脱することが可能な正極材料としては、例えば、金属酸化物、金属硫化物または特定の高分子材料が挙げられ、これらのいずれか1種または2種以上が混合して用いられる。

#### 【0033】

金属酸化物としては、リチウム複合酸化物あるいは $V_2O_5$ が挙げられる。特にリチウム複合酸化物は、高電圧を発生することができ、エネルギー密度的に優れているので好ましい。このリチウム複合酸化物としては例えば化学式 $Li_yM_xO_2$ で表されるものがある。式中、 $M_x$ は1種類以上の遷移金属元素を表し、特に、コバルト、ニッケルおよびマンガン(Mn)からなる群のうちの少なくとも1種が好ましい。 $x$ の値は電池の充放電状態によって異なり、通常、 $0.05 \leq y \leq 1.10$ である。このようなリチウム複合酸化物の具体例としては、Li

$\text{CO}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$ ,  $\text{Li}_v\text{Ni}_w\text{Co}_{1-w}\text{O}_2$  ( $v$ および $w$ は電池の充放電状態によって異なり通常、 $0 < v < 1$ 、 $0.7 < w < 1.02$ である)あるいはスピネル型構造を有するリチウムマンガン複合酸化物などが挙げられる。

## 【0034】

金属硫化物としては、 $\text{TiS}_2$  あるいは $\text{MoS}_2$  などが挙げられ、高分子材料としては、ポリアセチレンあるいはポリピロールなどが挙げられる。また、これらの正極材料の他にも $\text{NbSe}_2$  などを用いることができる。

## 【0035】

負極14は、例えば、負極集電体14aと、負極集電体14aに設けられた負極合剤層14bとを有している。負極集電体14aは、例えば、銅箔、ニッケル箔あるいはステンレス箔などの金属箔により構成されている。負極合剤層14bは、本実施の形態に係る負極材料を含有している。すなわち、金属スズと、スズを含む金属間化合物とを同一粒子内に含むスズ含有物を含有しており、更に、炭素質材料を負極活物質および導電剤として含有していることが好ましい。負極合剤層14bはまた、必要に応じて、炭素質材料、金属粉あるいは導電性ポリマーなどの導電剤と、ポリビニリデンフルオライドなどの結着剤と共に構成されていてもよい。

## 【0036】

なお、上述した正極12および負極14へのリチウムの吸蔵は、正極12あるいは負極14、または電池の製造過程で、電気化学的に行われてもよい。

## 【0037】

セパレータ15は、正極12と負極14とを隔離し、両極の接触による電流の短絡を防止しつつ、リチウムイオンを通過させるものである。このセパレータ15は、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリプロピレンあるいはポリエチレンなどよりなる合成樹脂製の多孔質膜、またはセラミック製の不織布などの無機材料よりなる多孔質膜により構成されており、これらの2種以上の多孔質膜を積層した構造とされていてもよい。

## 【0038】

セパレータ15には、液状の電解質である電解液が含浸されている。この電解

液は、例えば、溶媒と、この溶媒に溶解された電解質塩であるリチウム塩とを含んでいる。溶媒としては、例えば、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、 $\gamma$ -ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、4-メチル-1,3-ジオキソラン、ジエチルエーテル、スルホラン、メチルスルホラン、アセトニトリル、プロピオニトリル、アニソール、酢酸エステル、酪酸エステルあるいはプロピオン酸エステルが挙げられ、これらのうちのいずれか1種または2種以上が混合して用いられる。

## 【0039】

リチウム塩としては、例えば、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{LiCl}$ あるいは $\text{LiBr}$ が適当であり、これらのうちのいずれか1種または2種以上が混合して用いられる。

## 【0040】

この二次電池は、例えば、次のようにして製造することができる。

## 【0041】

まず、例えば、リチウムを吸蔵・離脱可能な正極材料と、導電剤と、結着剤とを混合して正極合剤を調製し、この正極合剤をN-メチル-2-ピロリドンなどの溶剤に分散させて正極合剤スラリーとする。続いて、この正極合剤スラリーを正極集電体12aに塗布し乾燥させたのち、圧縮成型して正極合剤層12bを形成し、正極合剤層12bが形成された正極集電体12aを所定の形状に打ち抜くことにより正極12を作製する。

## 【0042】

次いで、例えば、負極材料と、結着剤と、必要に応じて導電剤とを混合して負極合剤を調製し、この負極合剤をN-メチル-2-ピロリドンなどの溶剤に分散させて負極合剤スラリーとする。続いて、この負極合剤スラリーを負極集電体14aに塗布し乾燥させたのち、圧縮成型して負極合剤層14bを形成し、負極合剤層14bが形成された負極集電体14aを所定の形状に打ち抜くことにより負

極 1 4 を作製する。

【 0 0 4 3 】

そののち、例えば、負極 1 4、電解液が含浸されたセパレータ 1 5 および正極 1 2 を積層して、外装カップ 1 3 と外装缶 1 1 との中に入れ、それらをかしめる。これにより、図 1 に示した二次電池が完成する。

【 0 0 4 4 】

この二次電池は次のように作用する。

【 0 0 4 5 】

この二次電池では、充電を行うと、正極 1 2 からリチウムイオンが離脱し、電解液を介して負極 1 4 に吸蔵される。放電を行うと、例えば、負極 1 4 からリチウムイオンが離脱し、電解液を介して正極 1 2 に吸蔵される。ここでは、負極 1 4 が本実施の形態に係る負極材料を含有しているので、高容量および優れた充放電サイクル特性が得られる。

【 0 0 4 6 】

このように本実施の形態に係る負極材料によれば、金属スズと、スズを含む金属間化合物とを同一粒子内に含むスズ含有物を含有するようにしたので、容量を高くすることができると共に、充放電サイクル特性を向上させることができる。従って、この負極材料を用いれば、高い容量を有し、充放電サイクル特性に優れた二次電池を得ることができる。

【 0 0 4 7 】

特に、スズ含有物に加えて炭素質材料を含むようにすれば、より高い容量および優れた導電性を得ることができる。

【 0 0 4 8 】

また、リチウム複合酸化物を含む正極 1 2 と共に用いれば、高電圧を発生することができ、エネルギー密度を向上させることができる。

【 0 0 4 9 】

【実施例】

更に、本発明の具体的な実施例について詳細に説明する。

【 0 0 5 0 】

## (実施例 1 ～ 1 4)

まず、原料として、スズと、銅、鉄またはコバルトとを用意し、真壁技研社製液体急凝固装置 R Q M - T - 5 0 型を用いてアルゴン (A r) ガス雰囲気中の高周波溶解炉でこれらを溶解し、周速 3 0 0 0 m / m i n の銅ロールに滴下するメルトスピニング法により合金よりなる薄片を得た。その際、原料は表 1 ～ 3 に示したように配合した。次いで、実施例 3, 9, 1 4 については、薄片をアルゴンガス雰囲気中において 2 0 0 °C で 1 0 時間熱処理を施したのち、1 時間かけて常温まで降温し、薄片の組成を調整した。次いで、薄片を各合金の融点よりも 5 0 °C 低い温度まで再加熱したのち、この薄片を、冷却水を容器に通水した冷却装置に投入して室温まで冷却させた。そののち、この薄片を伊藤製作所社製振動式ミニカップミル M C - 4 A を用いて粉砕することにより、平均粒径 1 5  $\mu$  m の粉末とした。得られた粉末を理学社製粉末 X 線回折装置ガイガーフレックス R A D - I I C を用いて構造解析したところ、表 1 ～ 3 に示した物質が確認された。なお、表 1 ～ 3 では、確認された物質には O、確認されなかった物質には X を記している。また、その粉末を横河電機社製パーティクルアナライザー P T 1 0 0 0 にて解析したところ、スズに対する銅、鉄またはコバルトの濃度比は各粒子でほぼ同一であり、金属スズの粒子でないことが分かった。すなわち、得られた粉末は同一粒子内に表 1 ～ 3 に示した物質を含むスズ含有物であることが分かった。ここで、表 4 に、確認された物質の J C P D S (Joint Committee of Powder Diffraction Standard; 粉末 X 線回折標準データ) の番号を示す。

【 0 0 5 1 】

【表 1】

	原料		Ar ガス中 における 熱処理	1 粒子に含まれる相			負極材料 における 人造黒鉛 の割合	初回 放電 容量 (mAh)	放電 容量 維持率 (%)
	Sn (質量%)	Cu (質量%)		Sn	Cu <sub>6</sub> Sn <sub>5</sub>	Cu <sub>3</sub> Sn			
実施例 1	50	50	無	○	○	○	0.5	8.4	92
実施例 2	62	38	無	○	○	○	0.5	9.4	84
実施例 3	62	38	有	○	○	×	0.5	9.4	88
実施例 4	60	40	無	○	○	○	0.5	9.2	75
比較例 1	50	50	有	×	○	○	0.5	8.4	60
比較例 2	60	40	有	×	○	×	0.5	9.2	51
比較例 9	—	—	—	—	—	—	1.0	6.2	95

【 0 0 5 2 】

【表 2】

	原料		Ar ガス中 における 熱処理	1 粒子に含まれる相			負極材料 における 人造黒鉛 の割合	初回 放電 容量 (mAh)	放電 容量 維持率 (%)
	Sn (質量%)	Fe (質量%)		Sn	FeSn <sub>2</sub>	FeSn			
実施例 5	72	28	無	○	○	○	0.5	10.5	80
実施例 6	75	25	無	○	○	○	0.5	11.0	76
実施例 7	81	19	無	○	○	○	0.5	11.3	74
実施例 8	83	17	無	○	○	×	0.5	12.0	70
実施例 9	83	17	有	○	○	×	0.5	12.0	72
比較例 3	72	28	有	×	○	○	0.5	10.5	44
比較例 4	75	25	有	×	○	○	0.5	11.0	43
比較例 5	81	19	有	×	○	○	0.5	11.3	43
比較例 9	—	—	—	—	—	—	1.0	6.2	95

【 0 0 5 3 】



【表 3】

	原料		Ar ガス中 における 熱処理	1 粒子に含まれる相				負極材料 における 人造黒鉛 の割合	初回 放電 容量 (mAh)	放電 容量 維持率 (%)
	Sn (質量%)	Co (質量%)		Sn	CoSn <sub>2</sub>	CoSn	Co <sub>3</sub> Sn <sub>2</sub>			
実施例 10	65	35	無	○	○	○	○	0.5	9.8	83
実施例 11	73	27	無	○	○	○	×	0.5	10.6	79
実施例 12	80	20	無	○	○	×	×	0.5	11.1	74
実施例 13	82	18	無	○	○	×	×	0.5	11.5	73
実施例 14	82	18	有	○	○	×	×	0.5	11.5	75
比較例 6	65	35	有	×	○	○	○	0.5	9.8	48
比較例 7	73	27	有	×	○	○	×	0.5	10.6	47
比較例 8	80	20	有	×	○	×	×	0.5	11.1	42
比較例 9	—	—	—	—	—	—	—	1.0	6.2	95

【 0 0 5 4 】

【表 4】

物質	JCPDS No.
Sn	04-0673
Cu <sub>3</sub> Sn	01-1240
Cu <sub>6</sub> Sn <sub>5</sub>	45-1488
FeSn	09-0212
FeSn <sub>2</sub>	25-0415
CoSn <sub>2</sub>	25-0256
CoSn	02-0559
Co <sub>3</sub> Sn <sub>2</sub>	27-1124

## 【 0 0 5 5 】

続いて、得られた実施例 1 ～ 1 4 のスズ含有物を用い、二次電池を作製した。二次電池の形状は図 1 に示した二次電池と同様である。よって、ここでは図 1 を参照し、図 1 と同一の符号を用いて説明する。

## 【 0 0 5 6 】

まず、炭酸リチウムと炭酸コバルトとを、炭酸リチウム：炭酸コバルト＝0.5 モル：1 モルの比率で混合し、空気中において 9 0 0 ℃ で 5 時間焼成することにより正極材料であるリチウム・コバルト複合酸化物（ $\text{LiCoO}_2$ ）を得た。次に、得られたリチウム・コバルト複合酸化物 9 1 質量部と、導電剤であるグラファイト 6 質量部と、結着剤であるポリビニリデンフルオライド 3 質量部とを混合して正極合剤を調製した。続いて、この正極合剤を溶剤である N-メチル-2-ピロリドンに分散させて正極合剤スラリーとし、アルミニウム箔よりなる正極集電体 1 2 a 上に均一に塗布して、乾燥させたのち、直径 1 5 . 5 mm のペレットに打ち抜き、プレス機で圧縮成型して、正極合剤層 1 2 b を形成し、正極 1 2 を作製した。

## 【 0 0 5 7 】

次いで、得られた実施例 1 ～ 1 4 のスズ含有物 5 0 質量部と、負極活物質および導電剤である人造黒鉛 4 0 質量部とを負極材料とし、結着剤であるポロビニリデンフルオライド 1 0 質量部と共に混合して負極合剤を調製した。続いて、この負極合剤を溶剤である N - メチル - 2 - ピロリドンに分散させて負極合剤スラリーとし、銅箔よりなる負極集電体 1 4 a 上に均一に塗布して、乾燥させたのち、直径 1 5 . 5 m m のペレットに打ち抜き、プレス機で圧縮成型して、負極合剤層 1 4 b を形成し、負極 1 4 を作製した。

## 【 0 0 5 8 】

また、エチレンカーボネート 5 0 体積%とジエチルカーボネート 5 0 体積%とを混合した溶媒に、リチウム塩である  $\text{LiPF}_6$  を  $1 \text{ mol} / \text{dm}^3$  の割合で溶解させ、電解液を作製した。そののち、外装カップ 1 3 の中央部に負極 1 4 および微孔性ポリプロピレンフィルムよりなるセパレータ 1 5 を順次積層し、電解液を注入して、正極 1 2 を入れた外装缶 1 1 を被せてかしめ、直径 2 0 m m 、高さ 2 . 5 m m の図 1 に示したコイン型の二次電池を作製した。

## 【 0 0 5 9 】

得られた実施例 1 ～ 1 4 の二次電池について、2 0 ℃の条件下で、充放電試験を行い、初回放電容量（1 サイクル目の放電容量）および放電容量維持率をそれぞれ求めた。その際、充電は 1 0 m A の定電流で電池電圧が 4 . 2 V に達するまで行ったのち、4 . 2 V の定電圧で電流値が 0 . 1 m A 以下に減衰するまで行い、放電は 1 0 m A の定電流で電池電圧が 2 . 5 V に達するまで行った。なお、放電容量維持率は 1 サイクル目の放電容量に対する 1 0 サイクル目の放電容量の比率、すなわち（1 0 サイクル目の放電容量）／（1 サイクル目の放電容量）× 1 0 0 として算出した。得られた結果を表 1 ～ 3 に示す。

## 【 0 0 6 0 】

実施例 1 ～ 1 4 に対する比較例 1 ～ 8 として、スズと、銅、鉄またはコバルトとを表 1 ～ 3 に示したように配合したことを除き、他は実施例 3 と同様にしてスズ含有物を作製した。比較例 1 ～ 8 のスズ含有物についても、実施例 1 ～ 1 4 と同様にして、構造解析を行ったところ、同一粒子内に表 1 ～ 3 に示した物質が共

存していることが分かった。

#### 【0061】

更に、比較例1～8のスズ含有物を用いて、実施例1～14と同様にしてコイン型の二次電池を作製した。また、実施例1～14に対する比較例9として、人造黒鉛のみを含有する負極材料を用いたことを除き、他は実施例1～14と同様にしてコイン型の二次電池を作製した。比較例1～9の二次電池についても、実施例1～14と同様にして、初回放電容量および放電容量維持率を求めた。それらの結果を表1～3に合わせて示す。

#### 【0062】

表1～3から分かるように、実施例1～14では、初回放電容量が8.4 mAh以上、放電容量維持率が70%以上と、初回放電容量および放電容量維持率の両方について優れていた。これに対して、比較例1～8では、初回放電容量は8.4 mAh以上と高かったものの、放電容量維持率については、60%以下と低かった。また、比較例9では、放電容量維持率は95%と高かったものの、初回放電容量については、6.2 mAhと低かった。すなわち、金属スズと、スズを含む金属間化合物とを同一粒子内に含むスズ含有物を用いるようにすれば、高い容量をおよび優れた充放電サイクル特性の両方を得られることが分かった。

#### 【0063】

以上、実施の形態および実施例を挙げて本発明を説明したが、本発明は上記実施の形態および実施例に限定されるものではなく、種々変形可能である。例えば、上記実施の形態および実施例では、溶媒に液状の電解質である電解液を用いる場合について説明したが、電解液に代えて、他の電解質を用いるようにしてもよい。他の電解質としては、例えば、電解液を高分子化合物に保持させたゲル状の電解質、イオン伝導性を有する固体電解質、固体電解質と電解液とを混合したもの、あるいは固体電解質とゲル状の電解質とを混合したものが挙げられる。

#### 【0064】

なお、ゲル状の電解質には電解液を吸収してゲル化するものであれば種々の高分子化合物を用いることができる。そのような高分子化合物としては、例えば、ポリ(ビニリデンフルオライド)あるいはビニリデンフルオライドとヘキサフ

ルオロプロピレンとの共重合体などのフッ素系高分子化合物、ポリ（エチレンオキサイド）あるいはポリ（エチレンオキサイド）を含む架橋体などのエーテル系高分子化合物、またはポリ（アクリロニトリル）などが挙げられる。特に、酸化還元安定性の点からは、フッ素系高分子化合物が望ましい。

#### 【 0 0 6 5 】

固体電解質には、例えば、イオン伝導性を有する高分子化合物に電解質塩を分散させた高分子固体電解質、またはイオン伝導性ガラスあるいはイオン性結晶などよりなる無機固体電解質を用いることができる。このとき、高分子化合物としては、例えば、ポリ（エチレンオキサイド）あるいはポリ（エチレンオキサイド）を含む架橋体などのエーテル系高分子化合物、ポリ（メタクリレート）などのエステル系高分子化合物、アクリレート系高分子化合物を単独あるいは混合して、または分子中に共重合させて用いることができる。また、無機固体電解質としては、窒化リチウムあるいはヨウ化リチウムなどを用いることができる。

#### 【 0 0 6 6 】

また、上記実施の形態および実施例では、電極反応にリチウムを用いる場合を説明したが、ナトリウム（N a）あるいはカリウム（K）などの他のアルカリ金属、またはマグネシウム（M g）あるいはカルシウム（C a）などのアルカリ土類金属、またはアルミニウム（A l）などの他の軽金属、またはリチウムあるいはこれらの合金を用いる場合についても、本発明を適用することができ、同様の効果を得ることができる。

#### 【 0 0 6 7 】

更に、上記実施の形態および実施例では、コイン型の二次電池について説明したが、本発明は、円筒型、角型、ボタン型あるいはラミネートフィルムなどの外装部材を用いた他の形状を有する二次電池についても同様に適用することができる。加えて、本発明の負極材料は、二次電池に限らず、一次電池などの他の電池についても同様に適用することができる。

#### 【 0 0 6 8 】

##### 【発明の効果】

以上説明したように請求項 1 ないし請求項 4 のいずれか 1 項に記載の負極材料

によれば、金属スズと、スズを含む金属間化合物とを同一粒子内に含むスズ含有物を含有するようにしたので、容量を高くすることができると共に、充放電サイクル特性を向上させることができる。

【0069】

特に、請求項3または請求項4記載の負極材料によれば、更に炭素質材料を含有するようにしたので、より高い性能を得ることができる。

【0070】

また、請求項5ないし請求項9のいずれか1項に記載の電池によれば、本発明の負極材料を用いるようにしたので、高容量および優れた充放電サイクル特性を得ることができる。

【0071】

特に、請求項9記載の電池によれば、正極にリチウム複合酸化物を含有するようにしたので、高電圧を発生することができ、エネルギー密度を向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

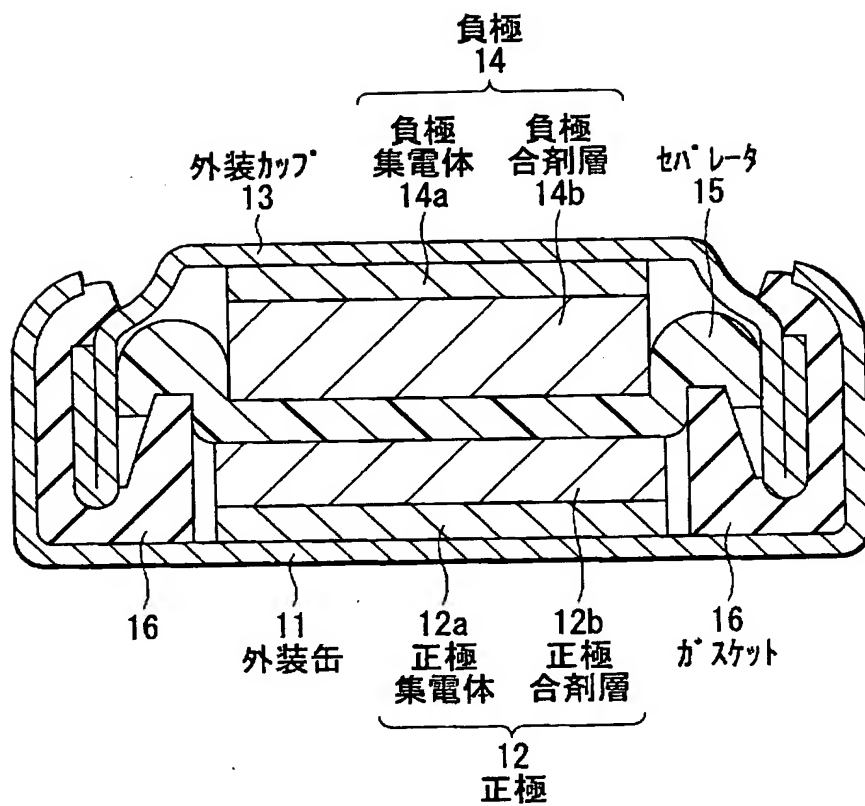
本発明の一実施の形態に係る負極材料を用いた二次電池の構成を表す断面図である。

【符号の説明】

11…外装缶、12…正極、12a…正極集電体、12b…正極合剤層、13…外装カップ、14…負極、14a…負極集電体、14b…負極合剤層、15…セパレータ、16…ガスケット

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高容量かつ充放電サイクル特性に優れた電池を提供する。

【解決手段】 外装缶 1 1 内に収容された正極 1 2 と外装カップ 1 3 内に収容された負極 1 4 とがセパレータ 1 5 を介して積層されている。セパレータ 1 5 には溶媒にリチウム塩を溶解させた電解液が含浸されている。負極 1 4 は、金属スズと、スズを含む金属間化合物とを同一粒子内に含むスズ含有物を含有している。スズ含有物により、高容量および優れた充放電サイクルが得られる。

【選択図】 図 1



出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002185]

1. 変更年月日 1990年 8月30日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 東京都品川区北品川6丁目7番35号  
氏 名 ソニー株式会社
2. 変更年月日 2003年 5月15日  
[変更理由] 名称変更  
住 所 東京都品川区北品川6丁目7番35号  
氏 名 ソニー株式会社